

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-185758

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 09-367324

(71)Applicant : AICHI STEEL WORKS LTD

(22)Date of filing : 24.12.1997

(72)Inventor : YASUI SEIJI

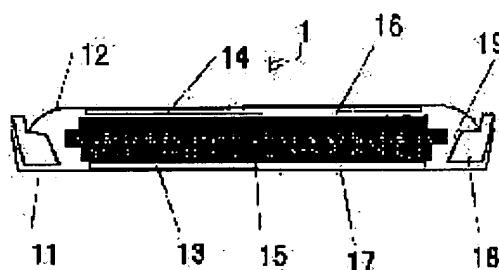
## (54) POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive electrode active material less deterioration in its capacity at the time of high temperature reserving by composing the whole or part of a surface of a specified lithium mangan oxide with a spinel structure, of powder carried by a metal oxide catalyst.

**SOLUTION:** The manganese oxide lithium is represented by a formula of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.2$ , and hereinafter referred to  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ). The metal element of metal oxide on the surface of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  contains preferably at least one or more elements of lithium, manganese, iron, cobalt, nickel, molybdenum, copper, niobium, chromium, vanadium, zinc, titanium, aluminum.

The configuration of a coin type battery 1 is provided such that a positive electrode mix 15 and a negative electrode metal lithium 16 are separated by a polypropylene separator and electrolyte 19 is charged in a sealed manner into a positive electrode side coin cover 11 and a negative electrode side coin cover 12. As the electrolyte, one is used which is obtained by dissolving lithium perchlorate by 1 mol/l into a mixed solvent of propylene carbonate and dimethoxyethane which are equally mixed in volume.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-185758

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-367324

(71) 出願人 000116655

愛知製鋼株式会社

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地

(22) 出願日

平成9年(1997)12月24日

(72) 発明者 安井 政治

愛知県東海市荒尾町ワノ割1番地 愛知製

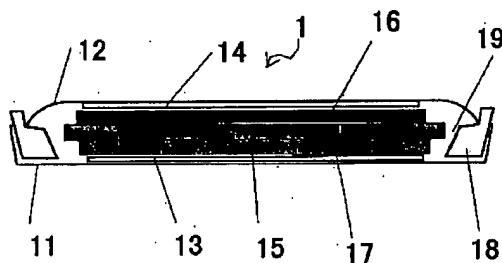
鋼株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水二次電池用正極材料

(57) 【要約】

【課題】 高温での保存における容量劣化の小さい  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の正極活物質粉末を提供しようとするものである。

【解決手段】 スピネル構造を有するマンガン酸リチウム  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ 、以下  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と記す) の表面の全面もしくは一部に金属酸化物触媒が担持されていることを特徴とする粉末からなる非水二次電池の活物質。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スピネル構造を有するマンガン酸リチウム  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ 、以下 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と記す)の表面の全面もしくは一部に金属酸化物触媒が担持されていることを特徴とする粉末からなる非水二次電池の活物質。

【請求項2】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 表面の金属酸化物の金属元素はリチウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、銅、ニオブ、クロム、バナジウム、亜鉛、チタン、アルミニウムの少なくとも1つ以上の元素を含むことを特徴とする前記請求項1の正極活物質。

【請求項3】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 表面の金属酸化物の金属元素はリチウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、銅、ニオブ、クロム、バナジウム、亜鉛、チタン、アルミニウムの少なくとも1つ以上の元素を含み、その金属酸化物の担持量が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 全体の重量の0.1～10wt%となる金属元素を含むことを特徴とする前記請求項1の正極活物質。

【請求項4】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の表面の金属酸化物はリチウム、マンガン、且つ鉄、又は、リチウム、マンガン、且つコバルトの複合酸化物であり担持量が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 全体の重量の0.1～10wt%となる鉄またはコバルト元素を含む前記請求項1の正極活物質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】本発明は、非水二次電池用正極材料の高温保持特性の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、パソコンあるいはAV機器等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する非水二次電池への要求が高く期待が高い。上記要望を満たす非水二次電池用正極活物質としてリチウムを可逆的にインターカレート、デインターカレートすることのできるスピネル構造を持つマンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が提案されている。しかしながら高温に保持すると活物質の劣化が大きく、放電性能が悪くなるなどの課題があり、改善が急がれている。一方、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は電解液と反応してMnが溶出することが知られているが金属酸化物触媒を担持した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が正極活物質として有効かどうかは知られていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ はリチウムに対して4V以上の電位を示し、これを正極活物質材料として用いると同じく正極活物質である $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ に匹敵するエネルギー密度を有する二次電池が期待できる。また原料コストの点で見るとCoやNiは埋蔵量が少なく高価である。一方、Mnは比較的埋蔵量も多く安価な原料である。この点でMnを主成分に持つ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が電気自動車用途や電力平準化用電池などの大型用電池に必

要不可欠な材料となる。しかし $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の場合は保持特性が悪く、特に高温での保存における容量劣化は大きい。

【0004】よって本発明の課題は高温での保存における容量劣化の小さい $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の正極活物質粉末を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題の解決手段】上記課題を解決するため本発明は、スピネル構造を有するマンガン酸リチウム $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ 、以下 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と記す)の表面の全面もしくは一部に金属酸化物触媒が担持されている粉末からなることを特徴とする非水二次電池の活物質である。次の発明は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 表面の金属酸化物の金属元素はリチウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、銅、ニオブ、クロム、バナジウム、亜鉛、チタン、アルミニウムの少なくとも1つ以上の元素を含む前記請求項1の正極活物質である。さらには $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 表面の金属酸化物の金属元素は特にリチウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、銅、ニオブ、クロム、バナジウム、亜鉛、チタン、アルミニウムの少なくとも1つ以上の元素を含み、その金属酸化物の担持量が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 全体の重量の0.1～10wt%となる金属元素を含む前記請求項1の正極活物質であることを特徴とする発明の正極活物質である。もしくは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の表面の金属酸化物はリチウム、マンガン、且つ鉄、又は、リチウム、マンガン、且つコバルトの複合酸化物であり担持量が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 全体の重量の0.1～10wt%となる鉄またはコバルト元素を含む前記請求項1の正極活物質であることを特徴とする発明の正極活物質である。

【0006】このことにより非水電解液と接触面での反応を抑制するために保持特性、特に高温保持における容量劣化の小さい非水二次電池が得られることを見出したことを特徴とする $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の正極活物質粉末にある。

## 【0007】

【作用】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は高温保存後における放電容量の劣化率が大きい。その原因は定かではないが、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と非水電解液との直接接触は非水電解液にMnを溶出させる。表面のMnを失った $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は放電反応を阻害され、これが高温保存における放電容量の劣化を大きくする因子と考えられる。この時のMnの溶出はMnの高い酸化数の状態のとき起こりやすく、このためMnを還元してやることで溶出は押さえられると考えられる。一方金属酸化物は重油等の接触水素化熱分解反応を促進させる、還元性触媒として効果が知られている。本発明では、正極活物質である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の表面の全面もしくは一部を金属酸化物触媒を担持することにより、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の表面の金属酸化物触媒があたかも非水電解液との接触面にて還元領域を付与されたものとしてMnの溶出反応を押さえ、高温保存後の劣化を改善しようとするものである。

## 【0008】

【発明の実施形態】以下、本発明を図とともに具体的な実施例に沿って説明する。表面が金属酸化物触媒で担持された正極活物質 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の作製方法は水酸化リチウムと粒径 $20\mu\text{m}$ 程度の二酸化マンガンをリチウムとマンガンとが化学量論で1:1になるように配合し、混合の後 $700^\circ\text{C}$ で20時間焼成する。これにより粒径 $20\mu\text{m}$ 程度の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が合成される。

【0009】次に金属酸化物触媒を $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の表面に担持する。金属酸化物触媒を表面に担持する方法としては、焼成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gを $0.5\text{mol/L}$ の硝酸鉄水溶液 $0.5\text{L}$ 中に入れ1時間攪拌ののち、ろ過し $350^\circ\text{C}$ にて4時間の乾燥を行うか、もしくは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gに硝酸鉄を3.0gまぜ粉末がスラリー状になるまで水をたし混練しその後 $350^\circ\text{C}$ にて4時間乾燥を行った。

【0010】同様に硝酸鉄の代わりに硝酸コバルトを用いた。焼成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gを $0.5\text{mol/L}$ の硝酸コバルト水溶液 $0.5\text{L}$ 中に入れ1時間攪拌ののち、ろ過し $350^\circ\text{C}$ にて4時間の乾燥を行うか、もしくは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gに硝酸コバルトを3.0gまぜ粉末がスラリー状になるまで水をたし混練しその後 $350^\circ\text{C}$ にて4時間乾燥を行った。

【0011】同様に硝酸鉄の代わりに硝酸ニッケルを用いた。焼成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gを $0.5\text{mol/L}$ の硝酸ニッケル水溶液 $0.5\text{L}$ 中に入れ1時間攪拌ののち、ろ過し $350^\circ\text{C}$ にて4時間の乾燥を行うか、もしくは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gに硝酸ニッケルを3.0gまぜ粉末がスラリー状になるまで水をたし混練しその後 $350^\circ\text{C}$ にて4時間乾燥を行った。

【0012】同様に硝酸鉄の代わりにモリブデン酸を用いた。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gにモリブデン酸を3.0gまぜ粉末がスラリー状になるまで水をたし混練しその後 $350^\circ\text{C}$ にて4時間乾燥を行った。

【0013】同様に硝酸鉄の代わりに硝酸リチウムと硝酸マンガンを硝酸鉄の3つを用いた。焼成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gを混合溶液のモル濃度で $0.5\text{mol/L}$ の硝酸リチウムと硝酸マンガンを硝酸鉄を混合し $0.5\text{L}$ 中に入れ1時間攪拌ののち、ろ過し $350^\circ\text{C}$ にて4時間の乾燥を行なった。

【0014】同様に硝酸鉄の代わりに硝酸リチウムと硝酸マンガンを硝酸コバルトの3つを用いた。焼成した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  20gを混合溶液のモル濃度で $0.5\text{mol/L}$ の硝酸リチウムと硝酸マンガンを硝酸鉄を混合し $0.5\text{L}$ 中に入れ1時間攪拌ののち、ろ過し $350^\circ\text{C}$ にて4時間の乾燥を行なった。

【0015】金属酸化物触媒の確認はX線回折、X線光電子分析もしくは赤外分光分析によって確認できる。また担持状態は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 表面に均一に担持されており金属酸化物触媒は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ の酸化物であった。この金属酸化物触媒の大きさは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 程度である。

【0016】次に得られた正極活物質を電池に用いた際の高温保持における放電容量劣化を評価するためコインセルを試作して検討した。上記の正極活物質を正極活

質：アセチレンブラック：フッ素樹脂系結着剤=70:25:5の割合で混合して正極合材とし、 $60\text{mg}$ を秤量しペレット状に成形し正極側コインに溶接したステンレスメッシュに圧着した。これを正極体とした。負極は金属リチウム箔を負極コインに圧着した。これを負極体とした。

【0017】図1にこれらの正、負極体を用いて構成したコイン型電池1の断面図を示す。電池の構成は正極合材15と負極金属リチウム16の間をポリプロピレンセパレータ17で隔離し正極側コイン蓋11および負極側コイン蓋12に電解液19を注入し密封した。電解液にはプロピレンカーボネートとジメトキシエタンとの等容積混合溶媒に、過塩素酸リチウムを $1\text{mol/L}$ の割合で溶解したものをを用いた。この試験電池を充放電電流 $1\text{mA}$ 、充電終始電圧 $4.5\text{V}$ 、放電終始電圧 $3.5\text{V}$ の条件で定電流充放電試験を5サイクルまで常温で行い、その後 $60^\circ\text{C}$ で20日放置し、上記と同様の充放電試験を行った。

【0018】図2に $60^\circ\text{C}$ で20日間放置後の放電性能を示す。比較として従来の表面に金属酸化物触媒が担持されていない $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の放電特性も合わせて示した。図2からわかるように、表面に金属酸化物触媒を担持している $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は $60^\circ\text{C}$ で20日間放置後も優れた放電性能を示すが、表面になんら担持されていない $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は放電容量が劣化している。

【0019】本実施例では図4に示すように金属酸化物触媒として鉄の酸化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、コバルトの酸化物 $\text{CoO}$ 、ニッケルの酸化物 $\text{NiO}$ 、モリブデンの酸化物 $\text{MnO}_3$ 、リチウム、マンガンの鉄の複合酸化物 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ 、リチウム、マンガンのコバルトの複合酸化物 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ を $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の表面に担持したものについて高温特性の劣化を30から36%向上させる効果が認められた。

【0020】この他に金属酸化物触媒として $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}_2$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MoO}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ものについても同様の効果が認められる。また金属酸化物触媒を直接 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に混合し $200^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ で1~6時間熱処理を行うことでも同様に担持が可能で同様の効果が得られる。なお被担持材に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のMnの一部をLiもしくは遷移金属に置き換えた一部金属置換型 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ もほぼ同様の結果が得られた。

【0021】

【発明の効果】以上から明らかなように、本発明によれば正極活物質として、表面が金属酸化物触媒で担持された $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いることにより、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と電解液との接触によるMnの溶出による反応と思われる放電の阻害をなくすることができ、高温保存後においても放電性能に優れた非水二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例におけるコイン電池の断面図

【図2】本発明と比較例電池の放電性能の比較を示す図

【図3】本発明と比較例電池の放電容量の比較を示す図

【符号の説明】

1 コイン型電池

11正極側コイン蓋

12負極側コイン蓋

13正極側ステンレスメッシュ

14負極側ステンレスメッシュ

15正極合材

16負極金属リチウム

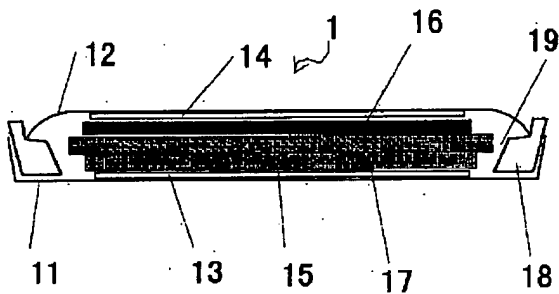
17ポリプロピレンセパレータ

18絶縁パッキン

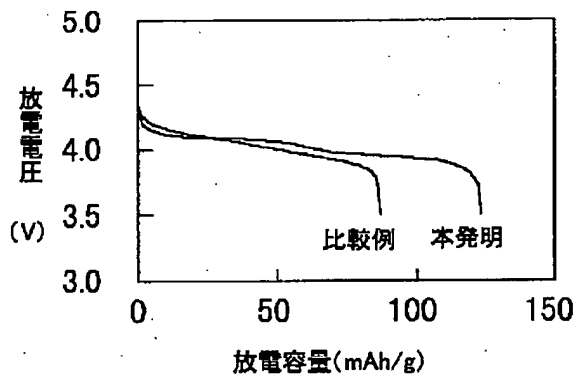
19電解液

Sumitukikakko

【図1】



【図2】



【図3】

